Polymer (Korea) Vol. 26, No. 2, pp 153 159 (2002)

E-beam 전조사에 의한 NO_3^- 선택 흡착용 아민화 PP-*g*-GMA 섬유 이온교환체의 합성과 그 특성에 관한 연구

황택성†, 이선아, 이면주*
충남대학교 화학공학과, *한국원자력연구소 방사선환경안전연구팀
(2001년 9월 13일 접수, 2001년 10월 25일 채택)

Studies on the Synthesis of Aminated PP-*g*-GMA Fibrous Ion Exchanger by E-beam Pre-irradiation and Their Properties of Selective Adsorption for NO_3^-

Taek-Sung Hwang†, Sun-Ah Lee, and Myun-Joo Lee*
Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
** Korea Atomic Energy Research Institute, Radio. Isotop. application team, Taejon 305-353, Korea*
†e-mail : tshwang@cuvic.chungnam.ac.kr
(Received September 13, 2001;accepted October 25, 2001)

요 약 : 본 연구에서는 지하수 중의 NO_3^- 이온을 선택적으로 흡착 제거시키기 위하여 E-beam 전조사법에 의해 GMA 단량체를 폴리프로필렌 섬유 기재에 그라프트 반응시켜 PP-*g*-GMA 공중합체를 제조한 후 아민화 반응을 통하여 강염기성 APP-*g*-GMA 음이온교환수지를 합성하였다. 공중합체의 그라프트율 및 TMA에 의한 아민화율은 반응온도가 증가할수록 증가하였으며, 60 ℃일 때 각각 133%, 88%로 최대치를 나타내었고, 이때의 팽윤율과 이온교환용량은 각각 86%, 2.5 meq/g으로 IMAC HP555, Amberlite IRA 400와 같은 상용 이온교환수지 보다 높게 나타났다. NO_3^- 이온흡착의 최적 조건은 pH 5 6이었으며, trimethylammonium 기를 갖는 -Cl형의 APP-*g*-GMA 이온교환체가 가장 높은 선택 흡착성을 나타냈다.

ABSTRACT : In order to remove NO_3^- ion from ground-water, fibrous ion-exchangers, APP-*g*-GMA, were synthesized by GMA grafting onto PP trunk polymer with E-beam accelerator for pre-irradiation. Their degrees of grafting and amination yield increased up to 60 ℃ and showed maximum values as 133%, 88%, respectively. And their swelling ratio and ion exchange capacity at the maximum values are 86%, 2.5 meq/g, respectively, which was higher than commercial ion-exchangers such as IMAC HP555 and Amberlite IRA 400. Optimum adsorption condition of NO_3^- ion was measured at pH 5 6 and -Cl form of APP-*g*-GMA containing trimethylammonium group showed the highest adsorption capacity.

Keywords : *nitrate, NO_3^-, selectivity coefficient, fabric ion exchanger, E-beam.*

서 론

Nitrate 이온의 음용수내 허용농도는 10 mg/L 이하로, 국내 농어촌 간이급수시설 167개를 대상으로 한 수질 조사결과 34 개소에서 기준이상으로 오염된 것으로 나타났다.[1] 그러나 nitrate 이온은 여러 유해성에도 불구하고 고도 정수공정에서도 제거되지 않아 그 처리기술 개발이 시급한 실정이다.[2,3] 지금까지 알려진 지하수의 정화방법에는 물리적 방법과 화학적 방법, 생물학적 방법으로 나눌 수 있으며 물리적 방법으로는 활성탄, 모래, 숯 등에 의한 여과와 흡착법으로 비용이 저렴하고 사용이 간편하나 특정 이온에

선택능이 없어 수중에 존재하는 미량의 nitrate 이온 제거에는 한계가 있다. 한편 최근에 정수공정에서도 제거되지 않은 nitrate 이온을 하수처리장에서 생물학적 탈질공정으로 제거하는 기술이 사용되고 있다. 그러나 상수도에서 생물학적 탈질공정을 도입하려면 탈질균의 유기 탄소원으로 아세트산이나 메탄올 등을 투입해야 하는데, 이는 정수장에서 완전히 제거되지 않을 경우 배수관망에서 미생물의 성장을 촉진시켜 음용수로의 사용이 불가능하다는 단점이 있다.[4,5] 따라서 상수도 정수시 nitrate 이온 처리는 이온교환에 의한 처리법이 연구되고 있고 앞으로 이의 활용이 늘어날 것으로 예상되고 있다.

그러나 지금까지의 연구는 주로 입상형 이온교환수지에 관한 것으로 이들은 선택성은 좋으나 균질 제품의 합성이 어렵고, 특히 공정상 압력손실이 크며 편류현상이 있어 실제 사용에는 많은 문제점을 지니고 있다.[6,7] 따라서 이러한 단점을 개선하기 위하여 최근 방사선 조사를 이용한 섬유상 이온교환수지의 제조에 관한 연구가 이루어지고 있다. 방사선 중합은 취급이 용이하고 기재의 선택이 자유로우며 기재를 파괴하지 않고 간단한 방법으로 중합할 수 있어 많은 연구가 이루어지고 있다. 지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면, Okamoto 등에 의해 특정 성분에 선택성이 우수한 이온교환수지의 합성에 관한 연구가 이루어졌고,[8-12] Sugo 등은 방사선 중합법을 이용하여 우라늄에 비드형 이온교환 수지보다 선택 흡착능이 우수한 아미드옥심형 섬유이온교환체를 합성하였다.[13] 이 밖에 일본, 러시아 등에서 고도의 선택성을 갖는 고기능성 섬유상 이온교환체를 합성하는 연구가 계속 진행되고 있다. 최근 nitrate 이온에 선택성이 높은 이온교환수지가 시판되기 시작했으나 처리수 중에 존재하는 다른 음이온의 영향으로 처리용량이 감소하는 단점을 가지고 있어 이에 따른 정량적인 평가와 보완이 요구되고 있는 실정이며, 이 분야에 대한 국내 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 지금까지 보고된 연구방법을 바탕으로 하여 E-beam 전조사 방법으로 섬유상 폴리프로필렌에 GMA를 그라프트 공중합시킨 후 아민화 반응을 통하여 강염기성 섬유상 이온교환체를 합성하였다. 또한 도입된 4급 아민기와 OH^-, Cl^- 형태의 이온교환체의 질소 성분에 대한 흡착특성을 규명하였다. 그리고 이들의 구조확인, 이온교환용량, 함수율 및 분배계수 변화를 평가하였으며, 칼럼 방식에 의한 흡착 실험을 유속 및 농도 등을 변수로 하여 혼합용액에서 질소성분에 대한 선택계수를 측정하고 이들을 이용하여 섬유상 소재의 최적 조건을 규명하였다.

실 험

시 약. 본 연구에 사용된 PP 섬유 기재(trunk polymer)는 전방산업(주)에서 생산되는 중량 100 g/m^2, 섬유 직경 20 μm의 폴리프로필렌(PP) 부직포를 사용하였고, glycidyl methacrylate(GMA)는 순도 98%의 Junsei Chemical사 제품을, Mohr's salt인 금속염 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$은 Wako Pure Chemical사의 특급시약을 사용하였다.

Trimethylamine 및 Triethylamine solution, sodium iodide는 Aldrich Chemical사의 특급시약을 사용하였고, 용매 등은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

그라프트 공중합.[14,15] PP-*g*-GMA 공중합체를 합성하기 위해 PP 섬유 10 g을 아세톤과 증류수로 세척, 건조한 후 PE 백에 넣어 질소 충진하고 E-beam 가속기로 Total dose 25 Mrad로 전조사한 후, 반응기에 조사한 섬유 10 g과 20 vol% GMA와 80 vol% 용매 (MeOH/H_2O=70/30), 2.5×10^{-3} M $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.2 M H_2SO_4를 넣고 질소분위기에서 3시간 반응시켰다. 이때 혼합용액의 총 부피는 700 mL로 하였고, 반응 온도에 따른 중합 특성을 규명하기 위하여 반응온도를 각각 25 70 ℃로 변화시켜 반응시켰다.

반응 후 생성물을 상온으로 냉각하여 여과하고, 메탄올 및 증류수로 세척한 후 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 시료를 합성하였다. 합성한 공중합체의 그라프트율은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Degree of Graft}\,(\%) = \frac{W_g - W_o}{W_o} \times 100 \qquad (1)$$

여기서 W_o와 W_g는 각각 그라프트 반응 전과 후의 PP의 무게를 나타낸다.

아민화 음이온 교환섬유의 합성. PP-*g*-GMA 공중

합체 10 g을 DMSO/H_2O=1/1 혼합용매 500 mL에 넣고 40 ℃에서 2시간 동안 팽윤시켰다. 팽윤 후 여기에 NaI 10 g과 TMA, TEA를 각각 150 mL 씩을 넣고 6시간 동안 반응시킨 후, 12시간 안정화시켰다. 그리고 0.1 N 염산 용액 및 증류수로 세척한 후 55 ℃에서 24시간 건조하여 아민화 PP-*g*-GMA (APP-*g*-GMA) 음이온 교환수지를 합성하였고, 다음 (2)식에 의해 아민화율을 구하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{(W_s - W_g)M_a}{(W_g - W_0)/M_m} \times 100 \quad (2)$$

여기서 W_0, W_g, W_s는 각각 초기 중합 전 시료의 무게, 중합 후 시료무게, 아민화 후 시료무게이고, M_a와 M_m은 각각 아민용액의 분자량과 단량체의 분자량이다.

한편 OH^- 및 Cl^-형 이온교환체를 합성하기 위하여 시료를 1 N NaOH와 1 N HCl 표준용액으로 나누어 치환시켜 TMAOH, TEAOH, TMACl, TEACl 관능화 이온교환체를 합성하였다.

FT-IR 스펙트럼 분석. 그라프트 반응 및 관능화 반응을 통하여 합성한 시료의 구조를 확인하기 위하여 Perkin Elmer FT-IR spectrometer를 사용하여 KBr 펠렛법으로 주사회수 32, resolution 4 cm^{-1}로 하여 4000 400 cm^{-1} 범위에서 스펙트럼 분석하였다. 모든 시료는 시료/KBr=1/200의 비율로 혼합하여 사용하였다.

함수율 및 이온교환 용량의 측정. 세척 건조된 시료를 정량하여 25 ℃ 증류수에 24시간 동안 담가 팽윤시킨 후 여과하여 수분을 제거한 후 무게를 측정하여 다음 식 (3)에 의해 함수율을 구하였다.

$$\text{Water uptake}(\%) = \frac{(W_w - W_g)}{W_g} \times 100 \quad (3)$$

여기서, W_g와 W_w는 각각 팽윤 전과 후의 시료의 무게를 나타낸다.

한편 합성한 APP-*g*-GMA 음이온 교환체의 이온교환용량은 전위차 적정법을 이용하여 구하였는데, 시료 일정량을 10% NaOH 수용액으로 충분히 세척하여 OH 형태로 치환시킨 다음 증류수로 중성이 될 때까지 세척하고, 70 ℃에서 건조하였다. 건조된 수지 일정량을 정확히 평량한 후 0.1 N 염산용액 50 mL를 가한 다음 24시간 동안 교반시킨 후, 상등액 20 mL를 취하여 0.1 N 수산화나트륨 용액으로 적정하고, 식 (4)에 의해 수지의 이온교환용량을 구하였다.

$$\text{이온교환용량(meq/g)} = \frac{(50 \times C_{HCl}) - 20(C_{NaOH} \times V_{NaOH})}{\text{수지무게} \times \%\text{건조무게}/100} \quad (4)$$

여기서 C_{HCl}은 염산용액의 노르말 농도이며, C_{NaOH} 및 V_{NaOH}는 각각 수산화나트륨의 노르말 농도와 소비된 수산화나트륨의 mL수이다.

분포계수.[16-19] 합성한 APP-*g*-GMA 음이온 교환체의 NO_3^- 이온에 대한 분포계수를 측정하기 위하여, $NaNO_3$에 의해 제조한 20 ppm NO_3^- 용액 250 mL에 1 g의 이온교환섬유를 침지 시키고, 6시간 동안 교반하였다. 이를 평형에 도달시켜 상등액을 분취한 후 흡착량을 측정하여 이로부터 분포계수를 구하였다.

NO_3^- 흡착시험. APP-*g*-GMA 이온교환섬유의 NO_3^- 이온에 대한 흡착 성능을 시험하기 위하여 20 ppm NO_3^- 200 mL를 삼각플라스크에 넣고 여기에 1 g의 이온교환체를 넣은 후 pH 5로 조절하여 batch process로 6시간 동안 수행하였다.

선택계수.[20] 합성한 APP-*g*-GMA 이온교환섬유의 NO_3^- 이온에 대한 선택 흡착 성능을 시험하기 위하여 자체 제작한 컬럼(Φ1 cm×10 cm)에 시료 3 g을 충진하고 NO_3^-의 농도를 20, 50, 100 ppm으로, 유속을 1.5 mL/min으로부터 14.0으로 변화시키면서 매회 실험시 30분마다 이온교환수지 컬럼 유출수의 NO_3^- 농도를 조사하여 ICP-AES 분석을 통하여 흡착량을 구하였다. 이로부터 합성한 APP-*g*-GMA 단위질량 당 함유하고 있는 NO_3^-의 농도, 즉 $q_{NO_3^-}$, 를 구하였고, 이를 토대로 합성한 APP-*g*-GMA 이온교환섬유의 NO_3^- 이온에 대한 흡착 특성과 선택계수를 식 (5)에 의해 구하였다.

$$\text{Selectivity coefficient}(K_{NO_3^-}) = \frac{q_{NO_3^-}(C_0 - C_{NO_3^-})}{C_{NO_3^-}(q_0 - q_{NO_3^-})} \quad (5)$$

여기서 $q_{NO_3^-}$ = IEC 내에서 NO_3^-의 농도 [meq/g]
q_0 = IEC의 이온교환용량 [meq/g]
$C_{NO_3^-}$ =유출수에서 NO_3^-의 농도
C_0= 용액에서 NO_3^-의 초기농도

결과 및 고찰

그라프트 공중합. 자선 조사법을 이용하여 수중 질산성 질소를 선택적으로 흡착할 수 있는 섬유상 이온교환 수지를 합성하였는데, 그 결과가 Figure 1에 나타나 있다. Figure 1은 반응온도에 따른 PP-*g*-GMA 공중합체의 그라프트율과의 관계를 나타낸 것으로, Figure 1에서 보는 바와 같이 공중합체의 그라프트율은 60 ℃까지는 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 최대 133%이었으며 그 이후에서는 감소하는 경향을 보였다. 반면에 70 ℃에서는 90.2%로 그 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 나타냈다. 이렇게 중합시 반응온도가 증가함에 따라 그라프트율이 증가하는 이유는 PP에서 생성된 라디칼이 GMA를 활성화시켜 공중합체가 생성되기 때문이다. 즉 E-beam 조사에 의해 개시된 라디칼은 연쇄 개시법에 의해 PP와 GMA의 그라프트 반응을 유도하는데, 이는 흡열반응이므로 반응온도가 증가하면서 부여되는 에너지가 증가하여 반응성이 증대되기 때문으로 사료된다. 반면에 그 이상의 온도에서는 열중합에 의해 GMA 자체의 반응성이 커져 단일 중합체의 생성이 증가하기 때문으로 사료되었다.

아민화 음이온 교환섬유의 합성. 지하수 중의 NO_3^-에 대한 고도의 선택 흡착능을 지닌 이온교환체를 합성하기 위하여 PP-*g*-GMA 공중합체를 Figure 2의 반응메카니즘을 통해 합성하고 아민화하여 APP-*g*-GMA 강염기성 음이온 교환섬유를 합성하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 그라프트율에 따른 아민화율의 관계를 나타낸 것으로, Figure 3에서 보는 바와 같이 아민화율은 도입된 아민기의 종류에 관계없이 그라프트율 60%까지는 급격히 증가하다 그 이후에서는 서서히 증가하는 경향을 보여 그라프트율이 133%일 때 아민화율은 TMA, TEA 각각 88%, 83%로 최대 값을 나타내었다. 이렇게 그

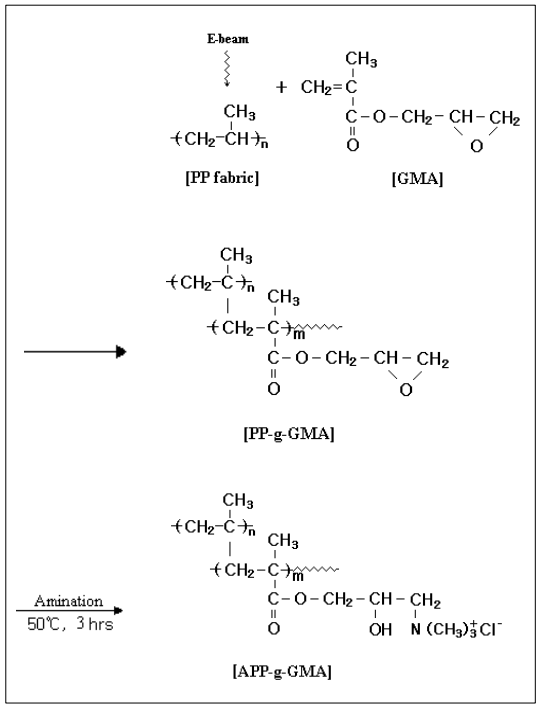

Figure 2. Reaction scheme of APP-*g*-GMA ion-exchanger with trimethylammonium group.

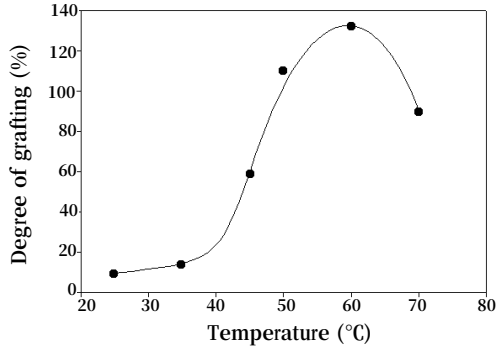

Figure 1. Relationship between reaction temperature and degree of grafting of PP-*g*-GMA copolymer.

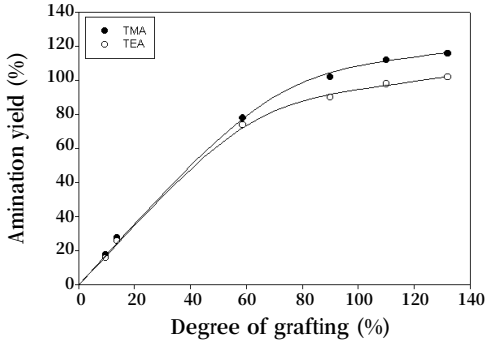

Figure 3. Relationship between degree of grafting and amination yield in different amine groups.

라프트율이 증가함에 따라 아민화율이 증가하는 이유는 공중합체 내의 GMA와 관능화제간의 반응성이 증가하기 때문이며, TEA가 TMA 보다 반응 수율이 낮은 이유는 TEA 분자 길이 및 입체 장애에 의해 TMA 보다 공중합체와의 반응성이 낮아지기 때문으로 사료되었다. 또한 그라프트율이 90% 이상에서 아민화율의 증가폭이 낮아지는 이유는 그라프트율의 증가에 따라 공중합체 골격 구조가 rigid해지고 아민화 반응에 따라 아민기가 도입되어 입체 장애 효과가 발생되기 때문으로 사료되었다.

구조 확인. PP 부직포에 GMA 단량체를 그라프트시키기 전·후의 구조변화와 아민화 반응에 의한 APP-*g*-GMA의 구조변화를 확인하기 위하여 분석한 FT-IR 스펙트럼 결과가 Figure 4에 나타나 있다.

Figure 4(a)는 기재 PP의 FT-IR 스펙트럼으로 Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 PP의 특성 피크인 3100 2872 cm^{-1}에서 CH_3에 의한 신축진동피크와 1435 cm^{-1}에서 CH_2의 rocking deformation 피크가 나타나고 있는 것으로 보아 PP의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 그라프트 반응 후에는 GMA의 에폭시기에 의한 특성피크가 1820 cm^{-1}에서 새롭게 나타나고, 카르보닐기 C=O 결합피크가 1750 cm^{-1} 영역에서 나타나는 것으로 보아 PP-*g*-GMA 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 한편 Figure 4(c)는 PP-*g*-GMA 공중합체에 trimethylamine에 의한 아민화 반응 후

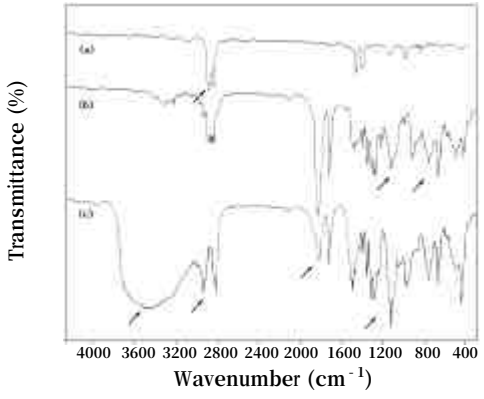

Figure 4. FT-IR spectra of the anion-exchangers. (a) PP trunk polymer, (b) PP-*g*-GMA, and (c) APP-*g*-GMA.

도입된 아민기를 확인하기 위하여 측정한 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 4(c)에서 보는 바와 같이 아민화 반응 후, 스펙트럼은 반응 전 나타나지 않던 1120 cm^{-1} 부근에서의 -C=N 특성피크와 3500 cm^{-1} 부근에서 -OH 및 $-NH_2$기에 의한 특성피크가 나타나고, 또한 Figure 4(b)에서 관찰되었던 에폭시기 특성피크의 강도가 현저히 감소하는 것으로 보아 PP-*g*-GMA 공중합체에 아민기가 도입되었음을 확인할 수 있었다.

함수율 및 이온교환용량. 이온교환체로서의 기본특성을 평가하기 위하여 본 연구에서는 합성한 APP-*g*-GMA 이온교환체의 함수율과 이온교환 용량을 측정하였는데, 그 결과가 Table 1에 나타나 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 함수율은 공중합 반응이 진행됨에 따라 약간 증가하는 경향을 보였으며, 아민화 반응 후에는 아민기에 관계없이 기재 PP에 비해 급격히 증가하였다.

아민화 반응을 통해 합성된 APP-*g*-GMA 이온교환체의 함수율이 기재 PP에 비해 크게 증가하는 이유는 -OH기와 아민기와 같은 친수성기가 도입되었기 때문으로 생각되었다. 한편 Table 1에서 보는 바와 같이 각각의 시료에 대한 이온교환용량은 그라프트율이 증가하여 아민화율이 증가함에 따라 증가하였으며, TMA, TEA 각각 아민화율이 88%, 83%일 때 2.5, 2.2 meq/g으로 최대치를 나타내었다. 이러한 결과로부터 기존의 질산성 질소 선택성 비드형 수지의 이온교환용량(1.0 1.8 meq/g)과 비교할 때 이온교환용량이 높게 나타나는 것으로 보아 본 연구에서 합성한 섬유상 이온교환수지의 질산성 질소에 대한 선택 흡착 성능이 매우 우수한 것으로 사료되었다.

분포계수. 아민 관능기의 형태를 변화시킨 APP-

Table 1. Swelling Ratio in Distilled Water and Total Ion-exchange Capacity of Each APP-g-GMA

properties \ sample no.				1	2	3	4	5	6
a	S.R. (%)	PP-*g*-GMA		11.2	11.5	12.3	13.5	15.2	12.9
		APP-*g*-GMA	TMA	38.4	42.2	51.5	77.1	85.5	71.2
			TEA	38.2	41.9	49.7	74.2	81.4	68.5
b	IEC (meq/g)		TMA	0.9	1.1	1.7	2.3	2.5	2.1
			TEA	0.9	1.0	1.5	2.1	2.2	1.9

S.R : Swelling ratio. APP-*g*-GMA : Aminated PP-*g*-GMA.
IEC : Ion exchange capacity.

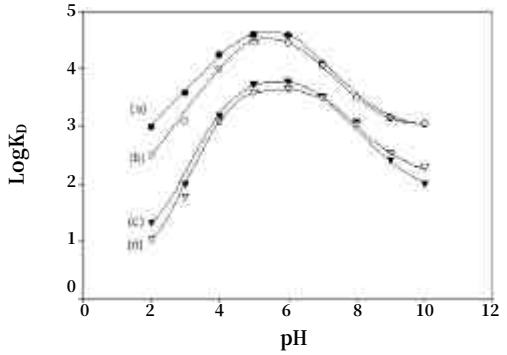

Figure 5. Distribution coefficient of NO_3^- ion on APP-*g*-GMA at different pH. (a) TMACl, (b) TEACl, (c) TMAOH, and (d) TEAOH.

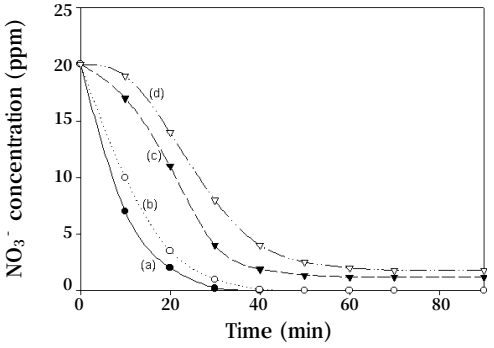

Figure 6. The eluant concentration(ppm) of NO_3^- according to adsorption time. (a) TMACl, (b) TEACl, (c) TMAOH, and (d) TEAOH ; at pH 5, batch process.

g-GMA 이온교환체의 NO_3^- 이온에 대한 선택 흡착성을 알아보기 위해 pH 변화에 따른 분포계수를 측정한 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5에서 보는 바와 같이 APP-*g*-GMA 이온교환체의 분포계수는 TMACl형 APP-*g*-GMA 이온교환체가 가장 큰 값을 나타내었다. 이렇게 TMACl이 가장 큰 값을 나타내는 것은 Cl-이 OH-에 비해 수중 해리도가 높고 반응성이 크기 때문에 이온교환체 내에서의 NO_3^- 이온과의 교환이 더 활발하기 때문으로 사료되었다. 한편 Figure 5에서 보는 바와 같이 NO_3^-에 대한 분포계수가 아민기의 종류에 관계없이 pH 5 6에서 최대를 나타냈는데, 이는 이온교환체 내의 아민기가 음이온 교환체로서 약산 영역에서 해리되는 정도가 가장 크기 때문이며, 이로 인해 수중 NO_3^-와 교환이 잘 이루어지기 때문으로 사료되었다. 또한 그 이상의 pH에서 흡착량이 낮아지는 이유는 이온교환 반응에 의해 형성된 착물이 해리되어 탈리되기 때문이며, 이들 결과로부터 본 연구에서 합성한 APP-*g*-GMA 이온교환체의 NO_3^- 이온에 대한 흡착은 pH 5 6 영역이 최적임을 확인하였다.

NO_3^- 흡착능 시험. 각각의 시료에 대해 NO_3^- 이온에 대한 흡착용량을 평가하기 위하여 회분식 공정에서 흡착실험을 수행하였는데, 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6에서 보는 바와 같이 Cl- 형태의 trimethylammonium 기를 갖는 이온교환체(TMACl)의 경우 흡착시간 40분까지 급격한 흡착이 진행되었으며, 그 이후에는 흡착 평형을 이루었다. 또한 관능기

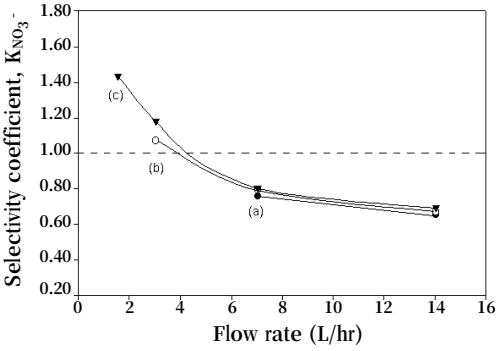

Figure 7. Selectivity coefficients of APP-*g*-GMA for nitrate ion according to flow rate. (a) 20 ppm, (b) 50 ppm, and (c) 100 ppm (IEC : TMACl, pH 6).

형태에 따른 흡착평형은 TMACl의 경우 30분으로 가장 빠르고 높은 흡착량을 나타내었으며 30분에서 100% 흡착되었다. 그리고 TEACl 또한 40분에서 흡착평형에 도달하였고, 100% 흡착되었으며 -OH 형태의 아민 관능기의 경우 40분에서 약 95%의 흡착평형이 이루어졌는데 이러한 결과로부터 APP-*g*-GMA에 도입된 아민기는 -OH 형보다 -Cl 형태의 아민기가 질산성 질소의 흡착에 적합한 것으로 판명되었다.

선택계수($K_{NO_3^-}$). $K_{NO_3^-}$는 교환반응 평형상수를 농도기준으로 나타낸 것으로 이온교환체의 NO_3^- 이온에 대한 선택능을 평가하는 척도이다. 일반적으로 $K_{NO_3^-}$>1의 경우 NO_3^- 이온이 Cl^- 이온보다 선택성이 높으며, $K_{NO_3^-}$<1의 경우에는 Cl^- 이온에 대한 선택능이 더 크다는 것을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 합성한

APP-g-GMA (TMACl) 섬유 이온교환체의 NO_3^- 이온에 대한 선택계수를 측정하기 위하여, 유속에 따른 흡착량을 평가하였고, 또한 이를 통하여 선택계수를 구하였는데, 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다. Figure 7에서 보는 바와 같이 선택계수는 농도에 관계없이 유속이 감소함에 따라 그 선택능은 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 여과유속이 증가함에 따라 이온교환체와 피교환이온의 접촉이 비례적으로 증가하므로 유속에 따라 수중 NO_3^-와 이온교환체 내의 Cl^- 이온과의 교환작용에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 반면에 유속의 영향과는 달리 원수의 농도는 선택흡착에 큰 영향을 미치지 못하였으며 이로부터 이온교환체를 이용한 흡착실험에서 장치 설계시 농도 변화보다는 여과 유속에 따른 $K_{NO_3^-}$ 값의 변화를 고려해야 한다는 결론을 확인하였다.

결 론

E-beam 전조사법을 이용하여 APP-g-GMA 섬유상 이온교환수지를 합성하고 이들의 특성 및 nitrate 이온의 흡착성능을 시험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

온도에 따른 그라프트율은 60 ℃까지는 온도가 증가함에 따라 증가하여 최대 133%를 나타내었고, 아민화율은 그라프트율이 60%일 때까지는 급격히 증가하다 그 이후에서는 서서히 증가하는 경향을 보여 그라프트율이 133%일 때 TMA, TEA 각각 88%, 83%로 최대값을 나타내었다.

또한 이온교환용량은 TMA, TEA 각각 아민화율이 88%, 83%일 때 2.5, 2.2 meq/g으로 최대치를 나타내었으며, 최적 pH는 pH 5 6 영역이었다. 한편 NO_3^-에 대한 흡착관능기의 흡착능은 -OH 형태에 비해 -Cl 형태가 우수하였으며, 유속 변화에 따른 흡착능은 원수농도 50, 100 ppm의 경우 1.5, 3.0 mL/min의 유속에서 1보다 큰 값을 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술처 원자력 중장기 연구 기금으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. I. Choi and J. M. Kim, *J. Korean Soc. of Water Quality Mar.*, 11, 87(1995).
2. Hoek J. P. van der and W. F. wan der, *J. Water, Air, and Soil Pollution*, 37, 41(1998).
3. S. S. Mirvish, *Proceeding of the NATO Advanced Research Workshop on Nitrate Contamination, Lincoln. NE.*, 9(1990).
4. V. M. Goldberg, *Environmental Health Perspectives*, 83, 25(1989).
5. G. A. Guter, "Removal of nitrate from Contaminated Water Supplies for Public Use Final Report", USPA. Cincinnati, Ohio, 1982.
6. S. Kobayashi and A. Yamada, *Macromloecules*, 8, 390(1975).
7. O. Sjabadka, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 99, 363(1979).
8. E. Bittencourt, V. Stannett, J. L. Villiams, and H. B. Hopfenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 879(1981).
9. E. A. Hegazy, N. B. El-Assy, A. M. Dessouki, and M. M. Shaker, *Rad. Phys. Chem.*, 33, 13(1989).
10. Y. C. Nho, J. S. Park, and J. H. Jin, *J. Korean Ind. Eng. Chemistry*, 7, 946(1996).
11. M. Kim and K. Saito, *Rad. Phys. Chem.*, 57, 167(2000).
12. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, High Polymer Ser., 15, Interscience, New York, 1962.
13. J. Okamoto, T. Sugo, A. Katakai, and J. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2697(1985).
14. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, 22, 47(1998).
15. N. Kabay, A. Katakai, and T. Sugo, *Rad. Phys. Chem.*, 46, 833(1995).
16. T. Kato, T. Kago, K. Kusakabe, S. Morooka, and H. Egawa, *J. Chem. Eng. Janpan*, 23, 743(1990).
17. K. Shakir and S. G. Beheir, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 30, 563(1980).
18. H. Egawa, T. Nonaka, and H. Maeda, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 3239(1985).
19. D. W. Kim, K. S. Kim, and N. K. Lee, *J. Korean Chem. Sci.*, 29, 164(1985).
20. K. S. Ha, *J. Korean Soc. of Envir. Eng.*, 19, 49(1997).